Synthese

von

Chinazolin- und Indazolderivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Carl Stolberg

aus Nürnberg.

Erlangen.

K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.

1891.

Nachstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. O. Fischer zu Erlangen während des Wintersemesters 1890/91 und des Sommersemesters 1891 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Privatdozenten Dr. C. Paal, auf dessen Anregung hin diese Arbeit entstanden ist, meinen verbindlichsten Dank für die mir in Rat und That gezeigte gütige Unterstützung auszusprechen, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, für das dem Verlaufe dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse bestens zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0211

Einleitung.

Die Erkenntnis der Thatsache, dass die Alkaloide Pyridinderivate sind, eröffnete die erfreuliche Perspektive, auf synthetischem Wege zu diesen komplizierten, in therapeutischer wie physiologischer Beziehung so interessanten Körpern zu gelangen.

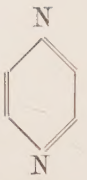
In der That wurde beispielsweise das Piperidin durch Reduktion von Pyridin, sowie Coniin = α-Normalpropylpiperidin aus α-Allylpyridin durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung gewonnen.[1])

Eine bedeutende Erweiterung erfuhr dieses Arbeitsgebiet, seitdem man die Möglichkeit erkannt hat, eine zweite Methingruppe im Pyridin und Chinolin durch Stickstoff zu ersetzen.

Je nach der relativen Stellung der beiden Stickstoffatome leiten sich vom Pyridin drei Isomere ab, von denen jedoch nur das, in welchem sich die Stickstoffe in Parastellung befinden, in freiem Zustande bekannt ist, während die mit Meta- und Ortho-Stellung bis jetzt nur in Derivaten gefunden wurden. Man hat dieser Körperklasse den Namen „Diazine“ beigelegt und das Paradiazin = Pyrazin, das Metadiazin = Pyrimidin und das Orthodiazin = Pyridazin benannt.

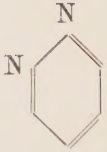
---

[1]) Ber. 19, 2578.



Pyrazin.

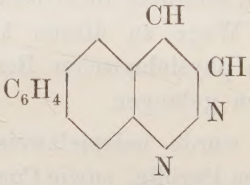
Pyrimidin.



Pyridazin.

Auch die theoretisch möglichen Isomeren des Chinolins, welche durch Austausch einer zweiten Methingruppe gegen Stickstoff entstehen, sind bekannt, wenigstens Derivate derselben.

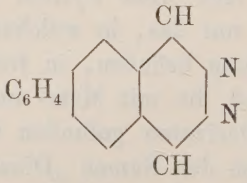
Der erste Repräsentant der Ringketten mit zwei Stickstoffatomen, das Cinnolin



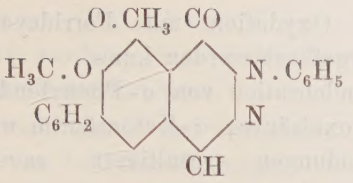
ist frei noch nicht dargestellt worden.

v. Richter erhielt durch Erwärmen einer wässrigen Lösung des Diazochlorids der o-Amidophenylpropiolsäure auf 70° Oxycinnolincarbonsäure. Bei 260° spaltet sie sich in Kohlensäure und Oxycinnolin, aus welchem durch Behandeln mit Zinkstaub Cinnolin erhalten werden dürfte.

Das Opiazin

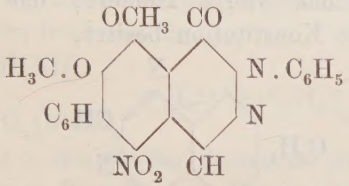


ist ebenfalls nur in Derivaten bekannt. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Opiansäure und Nitroopiansäure kam Liebermann zu Körpern folgender Konstitution:



und

Opianylphenylhydrazid.

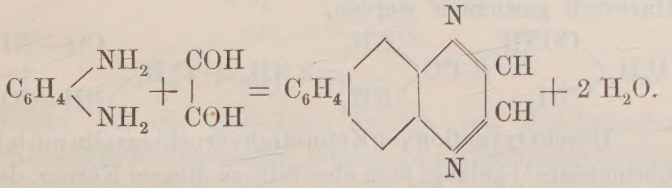


Nitroopianylphenylhydrazid.

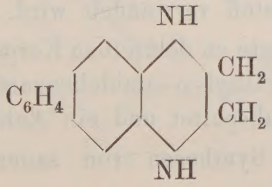
Genauer erforscht und in grosser Zahl dargestellt sind Derivate der dritten Isomeren, in welchen die beiden Stickstoffe sich in Parastellung befinden.

Sie entstehen meist glatt nach verschiedenen Reaktionen, besonders durch Kondensation mit o-Diaminen.

Das freie Chinoxalin erhielt Hinsberg durch Kondensation von o-Phenylendiamin mit Glyoxal:



Beim Erhitzen von Brenzcatechin mit Äthylendiamin auf 200° gewann Merz[1]) Tetrahydrochinoxalin,

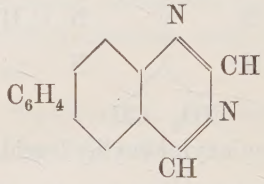


[1]) Ber. 20, 1193; 21, 378.

welches durch Oxydation mit Ferridcyankalium in Chinoxalin übergeführt werden kann.

Durch Kondensation von o-Phenylendiaminen mit Oxalsäure, Glyoxalsäure, α-Ketonsäuren und analogen Dicarbonylverbindungen resultieren sauerstoffhaltige Derivate.

Was nun das vierte Isomere, das Chinazolin, welches folgende Konstitution besitzt,



betrifft, so wurde das erste Derivat desselben von P. Griess durch Einleiten von Cyan in alkoholische o-Amidobenzoësäurelösung erhalten; beim Erhitzen mit Salzsäure spaltet sich Alkohol ab, und man erhält einen Körper, den Griess Benzoylenharnstoff benannte.

Derselbe ist ein Diketotetrahydrochinazolin und kann auch aus o-Amidobenzamid durch Schmelzen mit Harnstoff gewonnen werden.

$$C_6H_4\begin{<}{CONH_2}{NH_2}+CO\begin{<}{NH_2}{NH_2}=2\,NH_3+C_6H_4\begin{<}{CO-NH}{NH-CO}.$$

Durch Oxydation von Ketotetrahydrochinazolin mittels Chromsäure[1]) gelangt man ebenfalls zu diesem Körper, der mit Phosphorpentachlorid erhitzt, in Dichlorchinazolin übergeht, welch letzteres mit Wasser behandelt wieder in Benzoylenharnstoff verwandelt wird.

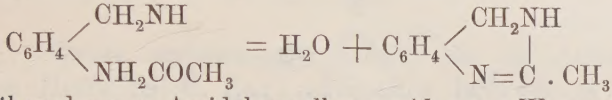
Abt[2]) gelangte zu demselben Körper durch Kondensation des Carboxyäthyl-o-amidobenzamids, indem dieses, erhitzt, Alkohol abspaltet und ein Anhydrid bildet.

Die ersten Synthesen von sauerstofffreien Chin-

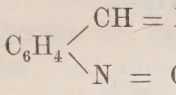
[1]) Ber. 22, 2939.
[2]) J. f. pr. Ch. 39, 140.

azolinen sind von C. Paal und M. Busch ausgeführt und veröffentlicht worden; sie erhielten sie aus alkylierten o-Amidobenzylaminderivaten.

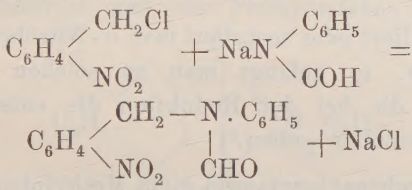
Dihydrochinazolin und Chinazolin erhält man nach Gabriel[1]) aus Acidylverbindungen des o-Amidobenzylamins durch Kondensation beim Destillieren; so gelangt man z. B. von o-Amidobenzylacetamid durch Kondensation zum Methylhydrochinazolin:



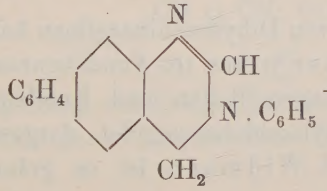
während aus o-Amidobenzylbenzamid unter Wasser und H_2-Abspaltung Phenylchinazolin entsteht:



Analoge Acidylverbindungen entstehen nach Paal[2]) aus o-Nitrobenzylchlorid bei Einwirkung der Natriumverbindungen von Formaniliden:

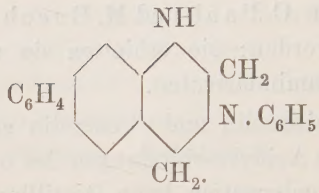


welche bei der Reduktion infolge von Kondensation Phenyldihydrochinazoline bilden. In alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt, lagern sich zwei Wasserstoffatome an und man erhält Phenyltetrachinazolin:

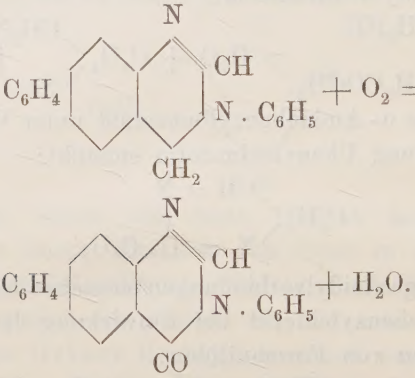


---

[1]) Ber. 23, 2808.
[2]) Ber. 22, 2683.

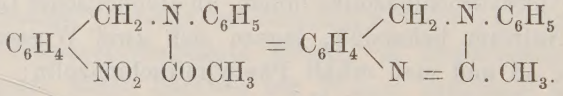


Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert kommt man zur Ketobase:



Formyliert oder acetyliert man o-Nitrobenzylaniline oder Amine, so gelangt man zu solchen Acidylverbindungen, die bei der Reduktion die entsprechenden Dihydrochinazoline geben.[1])

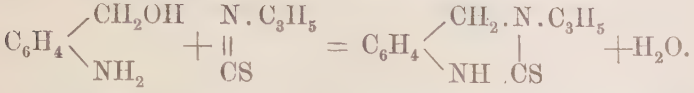
o-Nitrobenzylacetanilid giebt Methylphenyldihydrochinazolin:



Ketoderivate von Dihydrochinazolinen haben Weddige und Koerner[2]) aus o-Amidobenzamid durch Einführung von Säureradikalen und Kondensation der entstandenen Acidylamidobenzamide dargestellt und Soederbaum und Widmann ist es gelungen, aus

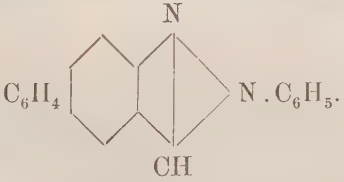
[1]) Ber. 23, 2635; Ref. 530.
[2]) Ber. 20; Ref. 630.

o-Amidobenzylalkohol und Senfölen beim Erwärmen die entsprechenden Thiochinazoline zu gewinnen.[1])

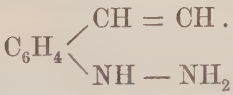


Diese Thiochinazoline kann man durch Quecksilberoxyd in die gleichen Ketochinazoline überführen.

Zweck nachstehender Arbeit, die auf Anregung des Herrn Dr. C. Paal entstanden ist, war es nun, ausgehend vom o-Nitrobenzylallylamin, einerseits Chinazoline zu erhalten, anderseits zu untersuchen, wie sich o-Nitrobenzylallylamin bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure verhalte, vor allem, ob hiebei ein Indazolderivat entstehe, analog der Arbeit von C. Paal[2]), welcher aus o-Nitrobenzylanilin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure an Stelle der erwarteten Amidoverbindung ein Indazolderivat, und zwar Phenylindazol, erhielt.



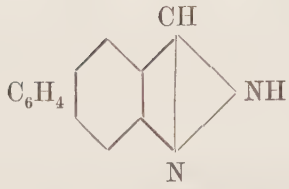
Die ersten Arbeiten über Indazol rühren von E. Fischer und Kuźel[3]) und E. Fischer und Tafel[4]) her, die beim Erhitzen von o-Hydrazinzimmtsäure:



unter Abspaltung von Essigsäure einen Körper erhielten, welcher sich nach eingehendem Studium als Indazol erwiess:

---

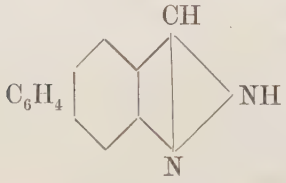
[1]) Ber. 22, 1665.
[2]) Ber. 24, 959.
[3]) Annal. 221, 261.
[4]) Annal. 227, 305.



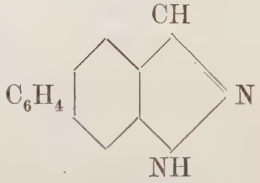
anfangs vermuteten sie die Entstehung eines siebengliedrigen Ringes.

In der Folge haben genannte Forscher mehrere Indazolderivate dargestellt.

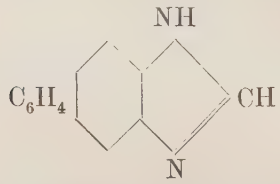
Die Indazole enthalten, ähnlich den Azolverbindungen, einen fünfgliedrigen Ring mit zwei Stickstoffatomen, und unterscheidet man, je nach der Bindung der Kohlenstoff- und Stickstoff-Atome:



Indazol.



Isindazol.

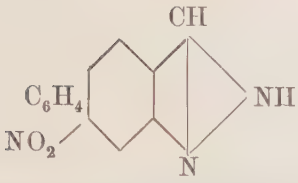


Benzoglyoxalin,

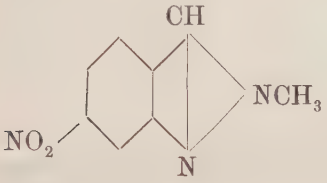
welch letzteres neben dem Benzolring den Glyoxalring enthält.

Witt, Noelting und Grandmougin[1]) gelangten vom o-Nitrotholuidin durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung zu einem Gemisch von Nitroindazol und Nitroorthokresol, aus dem sie durch fraktionierte Krystallisation — Nitrokresol ist in der Kälte viel leichter löslich — reines Nitroindazol erhielten.

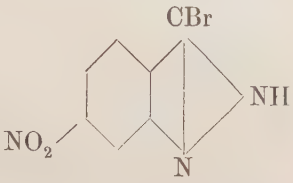
[1]) Ber. 23, 3635.



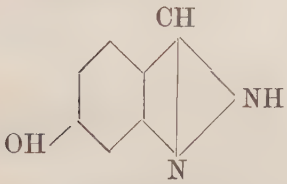
Durch Methylierung, Bromierung, Oxydation und Reduktion desselben vergrösserten sie die Zahl der Indazolderivate:



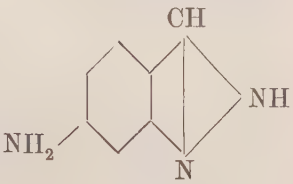
Methylnitroindazol.



Bromnitroindazol.



Oxyindazol.



Amidoindazol.

und aus letzterem, dem Amidoindazol, gelang es ihnen, nach der Natriumstannitmethode von Friedlaender[1]) Indazol selbst zu bekommen.

[1]) Ber. 22, 587.

Experimenteller Teil.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ging ich bei meinen Versuchen vom o-Nitrobenzylallylamin aus und stellte zunächst, um dasselbe zu erhalten, Allylamin dar und zwar nach der von A. W. v. Hofmann[1]) und Rinne[2]) angegebenen Methode.

Je 30 cbcm Allylsenföl wurden in geräumigen Kolben, denen, um Verlust zu vermeiden, Glasröhren aufgesetzt waren, mit gleichem Volumen conc. Schwefelsäure geschüttelt und bei eintretender heftiger Reaktion gekühlt. Das Reaktionsprodukt, welches bald krystallinisch erstarrte, wurde in wenig Wasser gelöst, die Base durch Natronlauge in Freiheit gesetzt, mit Wasserdampf destilliert und unter Kühlung in Salzsäure aufgefangen. Die Lösung des salzsauren Salzes wurde auf dem Wasserbade eingeengt, in kleinen Portionen mit Kaliumhydroxyd zersetzt und das freie Allylamin in gut kalt gehaltener Vorlage aufgefangen. Mit Kaliumhydroxyd entwässert der Destillation unterworfen, ging es bei 58° über und stellte eine stark ammoniakalisch riechende, farblose, äusserst bewegliche Flüssigkeit dar.

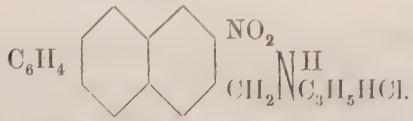
o-Nitrobenzylallylamin.

[1]) Ber. 1, 182.
[2]) Annal. 168, 262.

Allylamin (2 Moleküle) wurden mit einer alkoholischen Lösung von o-Nitrobenzylchlorid versetzt — es wurde etwas weniger als die berechnete Menge angewendet — und circa vier Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Da anfangs keine Reaktion wahrzunehmen war, so wurde der Kühler durch Quecksilber abgesperrt, worauf dieselbe zusehends eintrat. Es wurde dann der Alkohol, der noch etwas überschüssiges Allylamin enthielt, abdestilliert, die restierende braune Flüssigkeit von ölartiger Beschaffenheit mit Sodalösung versetzt und versucht, die Base mit Wasserdampf überzutreiben. Da dies nicht gelang, wurde mit Äther ausgeschüttelt, derselbe abdestilliert und die zurückbleibende Base mit Kaliumcarbonat getrocknet.

Ein Fraktionsversuch derselben misslang, indem sie sich momentan bei 160° unter Auftreten eines Geruches nach Isonitril zersetzte.

Salzsaures o-Nitrobenzylallylamin:



Schon beim Versetzen der Base mit Salzsäure und Verdunsten auf dem Wasserbade schieden sich gute Krystalle aus. In grosser Menge wurden sie erhalten beim Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des o-Nitrobenzylallylamins.

Berechnet wurden für die Formel: $C_{10}H_{12}N_2O_2HCl$: 15,97 % HCl.

I. 0,244 des Salzes gaben 0,154 AgCl = 16,06 % HCl.
II. 0,1702 „ „ „ 0,1065 AgCl = 15,92 % HCl.

Die Krystalle waren weisse, luftbeständige Nadeln und zeigten einen Schmelzpunkt von 134°.

Platindoppelsalz des salzsauren o-Nitrobenzylallylamins.

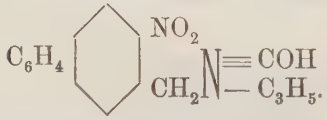
Zur Darstellung dieses Salzes wurde die ätherische Lösung von o-Nitrobenzylallylamin in alkoholische Platinchloridlösung gegossen. Schon beim Reiben mit dem Glasstabe zeigte sich Krystallbilduug und in kurzer Zeit waren schöne, rötlich gelbe Nadeln angeschossen, welche mit Äther gewaschen und getrocknet bei 163° schmolzen.

0,1642 ang. Substanz gaben 0,0406 Pt.

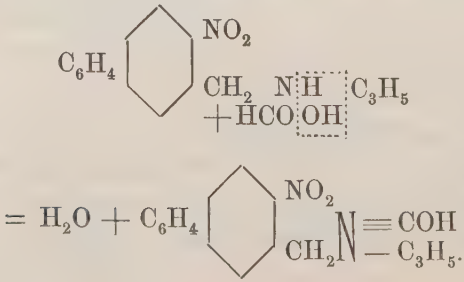
Berechnet für $(C_{10}H_{12}N_2O_2HCl)_2PtCl_4$ waren 24,56 % Pt,
gefunden: 24,72 % Pt.

Auffallender Weise konnte das Goldsalz nicht nach gleicher Methode krystallinisch erhalten werden.

o-Nitrobenzylformylallylamin.



Um o-Nitrobenzylformylallylamin zu erhalten, wurde o-Nitrobenzylallylamin mit der dreifachen Menge Ameisensäure von 1,2 spez. Gewicht längere Zeit — etwa drei Stunden — auf einer Asbestplatte in einem, mit Rückflusskühler versehenen, Kolben erhitzt. Unter Wasseraustritt wurde die gewünschte Formylverbindung gewonnen.



Behufs Entfernung der überschüssigen Ameisensäure wurde sie nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen und bis zum Verschwinden der saueren Reaktion mit Wasser unter Zusatz von Pottasche gewaschen, dann im Scheidetrichter von demselben getrennt, mit Äther aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und hierauf der Äther abdestilliert.

Die Formylverbindung blieb als bräunlich gefärbte dicklige Flüssigkeit zurück, die in Alkohol und Äther leicht löslich war, aber weder Salze zu liefern vermochte, noch selbst zur Krystallisation gebracht werden konnte. Erst nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator traten Spuren einer Krystallisation auf.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{12}N_2O_3$ sind 60,0 % C, 5,45 % H.

0,3048 ang. Substanz gaben 0,6719 CO_2; 0,1666 H_2O.

Gefunden: 60,1 % C; 6,01 % H.

Reduktion des o-Nitrobenzylformylallylamins.

Zunächst wurde ein Reduktionsversuch mittels Zinn und Salzsäure angestellt. Da sich aber weder während der Reduktion ein Zinndoppelsalz ausschied, noch ein solches nach vollendeter Reduktion innerhalb mehrtägigen Stehens im Vacuum auskrystallisierte, so wurde der Versuch mit Eisessig und Zinkstaub wiederholt, der auch zu befriedigenden Resultaten führte.

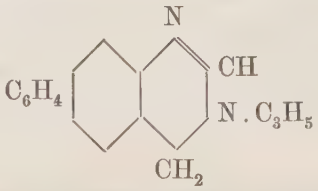
Die Formylverbindung wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst, mit Eisessig versetzt und unter Kühlung — die Temperatur stieg nie über 30° C. — nach und nach etwas mehr als die berechnete Menge Zinkstaub zugegeben. Bei Anwendung von 10,0 Ausgangsmaterial nahm die Reduktion circa 36 Stunden in Anspruch.

Dann wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt, die Base mit Äther aufgenommen und derselbe, nach dem Trocknen mit Pottasche, abdestilliert.

Um die Base möglichst rein zu bekommen, wurde sie sofort in Oxalat übergeführt und aus demselben durch Kalilauge wieder frei gemacht.

In der eben geschilderten Weise mit Äther behandelt, blieb nach dem Verdunsten desselben die Base zurück und ging, der fraktionierten Destillation unterworfen, bei 286° als schwach gelb gefärbtes, lichtbrechendes Öl von eigenartigem Geruche über.

Von diesem Dihydroallylchinazolin folgender Konstitution:



wurden 0,3457 analysiert und erhalten 0,971 CO_2 und 0,2099 H_2O.

Berechnet sind auf die Formel $C_{11}H_{12}N_2$: 76,74 % C; 6,97 % H.

Gefunden wurden: 76,61 % C; 6,75 % H.

Es war demnach die erwartete Ringschliessung eingetreten, eine Annahme, für deren Richtigkeit die dargestellten Salze und deren Analysen den besten Beweis lieferten.

Von den Salzen des Allyldihydrochinazolins wurden dargestellt: das chlor-brom-jod-wasserstoffsaure, das Oxalat, das Pikrat und das Platindoppelsalz.

a) Das Chlorhydrat: $C_{11}H_{12}N_2HCl$

fällt beim Einleiten gasförmiger Salzsäure in die absol. ätherische Lösung der Base als rasch krystallinisch erstarrendes Öl aus. Durch Krystallisation aus Alkohol-Äther erhält man es in Gestalt feiner weisser Nadeln, oder bei langsamer Ausscheidung in gut ausgebildeten, derben Krystallen.

Aus absolutem Alkohol krystallisiert es in farblosen, durchsichtigen Tafeln, aus Wasser in wavellit- oder eisblumenähnlichen Gebilden.

Das Salz ist äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol und schmilzt bei 165°.

0,315 ang. Substanz gaben 0,2136 Chlorsilber.
Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2HCl$ = 17,51 % HCl.
Gefunden: 17,25 % HCl.

b) Das Bromhydrat: $C_{11}H_{12}N_2HBr$

wurde wie das vorstehend beschriebene Salz dargestellt. Es scheidet sich direkt krystallinisch ab. Aus Alkohol krystallisiert es in grossen Tafeln, aus Alkohol-Äther in weissen Nadeln, die bei 168° schmelzen und sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

0,2378 ang. Substanz lieferten 0,176 Bromsilber.
Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2HBr$ = 32,02 % HBr.
Gefunden: 31,88 % HBr.

c) Jodwasserstoffsaures Allyldihydrochinazolin $C_{11}H_{12}N_2HJ$.

Dieses Salz krystallisierte beim Zusammenbringen der Base mit Jodwasserstoffsäure und längerem Stehenlassen im Exsiccator über Ätzkali in weissen kubischen Krystallen; dieselben waren ungemein leicht löslich in Wasser und zeigten einen Schmelzpunkt von 199°.

0,1243 angew. Substanz gaben 0,097 Jodsilber.
Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2HJ$ = 42,66 % HJ.
Gefunden: 42,51 % HJ.

d) Oxalsaures Allyldihydrochinazolin.

Beim Eingiessen einer ätherischen Lösung von Allyldihydrochinazolin in alkoholische Oxalsäure fiel sofort das Oxalat — allerdings zuerst amorph — aus.

Der Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht, gut mit Äther gedeckt und nach dem Trocknen in absolutem Alkohol gelöst. Bei vorsichtigem Versetzen mit Äther erfolgte schöne Krystallbildung. Die Krystalle liessen gefiederten prismatischen Habitus erkennen, waren sehr leicht löslich in Wasser, aus welchem Lösungsmittel sie aber nicht gut krystallisiert erhalten werden konnten; weniger leicht lösten sie sich in Alkohol.

Der Schmelzpunkt lag bei 171°.

0,1223 ang. Substanz gaben 0,266 CO_2 u. 0,0629 H_2O.
Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2C_2H_2O_4$: 59,54% C; 5,35% H.
Gefunden: 59,28% C; 5,69% H.

0,1229 ang. Substanz gaben bei 15° u. 743,5 mm B 11,3 ccm N.
Berechnet: 10,68% N. Gefunden: 10,53% N.

e) Allyldihydrochinazolin-Pikrat:

Verfährt man in der bei der Darstellung des Oxalates angegebenen Weise unter Anwendung von alkoholischer Pikrinsäurelösung an Stelle von Oxalsäure, so erhält man das Pikrat in Form schöner seidenglänzender zu Büscheln vereinigter Nadeln, welche bei 172° schmelzen, sich in Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser schwer lösen.

0,0987 ang. Substanz gaben bei 13° u. 735 mm B 15,4 ccm N.
Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2C_6H_3N_3O_7$: 17,5% N.
Gefunden: 17,8% N.

f) Das Platindoppelsalz $(C_{11}H_{12}N_2HCl)_2PtCl_4$

fällt auf Zusatz von Platinchloridlösung zur wässrigen oder alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes als hellgelber, dichter amorpher Niederschlag aus, der beim Reiben mit dem Glasstabe rasch in krystalline Form übergeht.

Das Doppelsalz ist fast unlöslich in heissem Alkohol, sehr schwer löslich in kochendem Wasser, wobei es zum grossen teil zersetzt wird. Das der Zersetzung entgangene Doppelsalz krystallisiert beim Erkalten in kleinen, dunkelgelben, glänzenden Krystallhörnchen aus, die bei 191 — 192° schmelzen.

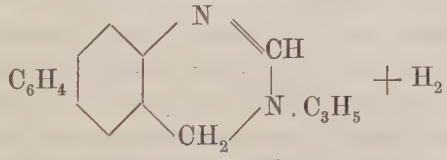
0,2056 ang. Substanz gaben 0,0524 Platin.
Berechnet für $C_{22}H_{26}N_4PtCl_6$: 25,86 % Pt.
Gefunden: 25,49 % Pt.

Allyltetrahydrochinazolin.

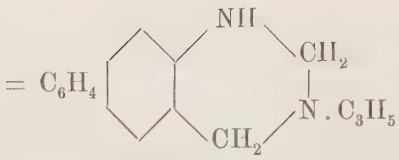
Diese Base wurde nach der schon in der Einleitung erwähnten Methode von C. Paal, und zwar folgendermassen dargestellt:

Allyldihydrochinazolin wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf ein Wasserbad gesetzt. Nach und nach wurde das Vierfache der theoretisch berechneten Menge metallischen Natriums in kleinen Portionen eingetragen und die Reaktion durch Erwärmen unterstützt. Sobald die Masse fest zu werden begann, wurde etwas Alkohol nachgegossen und, nachdem alles Natrium in Aktion getreten war, wurde das gesamte Reaktionsprodukt in viel Wasser eingegossen. Die Tetrabase schied sich dabei als Öl aus, wurde mit Äther aufgenommen, mit Kaliumhydroxyd getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers als bräunlich gefärbte, ölige Substanz erhalten.

Der Reaktionsvorgang lässt sich leicht durch nachstehende Formel veranschaulichen:



Allyldihydrochinazolin.



Allyltetrahydrochinazolin.

Unter Aufhebung der doppelten Bindung lagert sich an den Stickstoff und die CH-Gruppe je ein Wasserstoffatom an.

Bei 271° destillierte die Base unzersetzt über und repräsentierte sich als schwach gelb gefärbtes Öl, aus dem sich nach mehreren Wochen einzelne Krystalle abschieden, die aber wegen ihres Auftretens in nur geringer Zahl nicht für sich untersucht werden konnten.

0,3441 ang. Substanz gaben 0,9539 CO_2 u. 0,2511 H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2$: 75,86 % C; 8,04 % H.

Gefunden: 75,61 % C; 8,11 % H.

Oxalsaures Allyltetrahydrochinazolin.

Dieses Salz wurde genau in derselben Weise wie das Oxalat der Dihydrobase hergestellt.

Es krystallisierte in wasserhellen, zu Strahlen und Büscheln vereinigten Nadeln. Der Schmelzpunkt lag bei 164°.

0,1634 ang. Substanz gaben 0,3533 CO_2 und 0,0929 H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2C_2H_2O_4$: 59,09 % C; 6,06 % H.

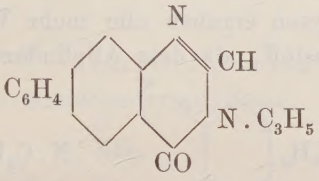
Gefunden: 58,97 % C; 6,32 % H.

Oxydation des Allyldihydrochinazolins.

Während im allgemeinen die Überführung der Dihydrochinazoline in die Ketoverbindungen meist glatt von statten geht, gelang es mir nicht, zu einer solchen zu kommen, obwohl in sehr verdünnten und alkalischen Lösungen mit Kaliumpermanganat gearbeitet wurde.

Bei den mehrfach angestellten Versuchen war das Resultat stets insofern ein gleiches, als unter Sprengung des Chinazolinringes Produkte saurer Natur entstanden, welche nicht einzeln isoliert und einer speziellen Analyse unterworfen werden konnten.

Bei normalem Verlaufe der Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Alkali hätte ein Körper von nebenstehender Konstitution sich bilden müssen.



Allylketodihydrochinazolin.

Reduktion des o-Nitrobenzylallylamins.

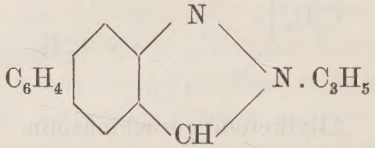
Zu einer konzentrierten Lösung von o-Nitrobenzylallylamin in absolutem Alkohol wurde die eineinhalbfache Gewichtsmenge Zinn gegeben und nach und nach durch den Kühler die erforderliche Quantität Salzsäure zugesetzt. Nachdem die anfangs sehr stürmische Reaktion vorüber war, wurde bis zur Lösung des Zinns erwärmt. Da das vermutete salzsaure Indazol sich in Wasser löste und nicht dissociierte, wurde das gesamte Reaktionsprodukt in viel Wasser gegossen und das Zinn in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag wurde bis zur beginnenden Dunkelfärbung auf dem Wasserbade eingedampft, dann mit Natronlauge versetzt, die in Freiheit gesetzte Base mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet.

Beim Verdunsten des Äthers blieb eine braune dicklige Flüssigkeit zurück, aus welcher durch fraktionierte Destillation die Base erhalten wurde.

Sie ging zwischen 256 — 258° als schwach gelb gefärbtes Öl über und liess einen eigenartigen Geruch wahrnehmen. Im Vacuum bei 760 mm destillierte sie zwischen 170 — 180°. Auffallend war die grosse Lichtempfindlichkeit und Unbeständigkeit der Base.

Sie färbte sich ungemein rasch dunkel, wobei zugleich ein starker Geruch nach Ammoniak zu bemerken war.

Die Analysen ergaben alle mehr Wasserstoff und weniger Kohlenstoff, als dem Allylindazol entsprachen.



Allylindazol.

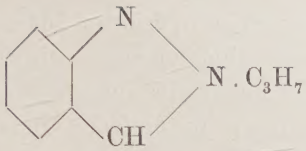
0,3134 ang. Substanz gaben 0,8506 CO_2 u. 0,2295 H_2O.
Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2$: 75,9 % C und 6,3 % H.
Gefunden: 74,03 % C und 8,14 % H.

Ebenso verhielten sich die Salze, von denen besonders das Oxalat gut krystallisiert erhalten werden konnte. Es schmolz bei 187° und gab bei sämtlichen Verbrennungen zwischen 6,4 und 6,8 % Wasserstoff und 57,05 — 58 % Kohlenstoff.

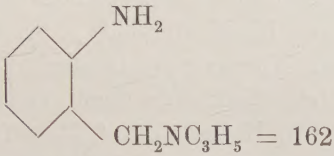
0,15745 ang. Substanz beispielsweise gaben 0,329 CO_2 und 0,0916 H_2O.
Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_4$: 58,06 % C; 4,83 % H.
Gefunden: 57,05 % C; 6,4 % H.

0,2234 ang. Substanz gaben 0,4677 CO_2 u. 0,1284 H_2O.
Gefunden: 57,12 % C; 6,3 % H.

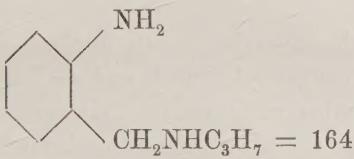
Daraus geht hervor, dass nicht das erwartete Indazol, sondern ein anderer Körper bei der Reduktion entstanden war. Ausser Allylindazol können sich folgende Körper gebildet haben:



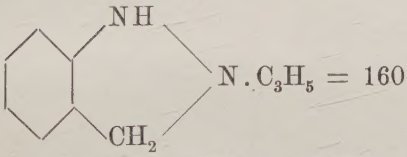
Propylindazol = 160 Mol. Gew.



o-Amidobenzylallylamin.

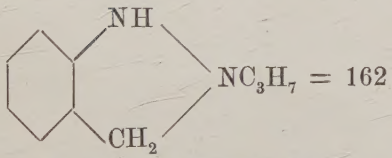


o-Amidobenzylpropylamin.



hydriertes Allylindazol

und endlich:



hydriertes Propylindazol.

Wie aus vorstehenden Formeln ersichtlich, ist Propylindazol mit einem hydrierten Allylindazol, o-Amidobenzylallylamin mit einem hydrierten Propylindazol isomer. Welche Verbindung nun entstanden ist, lässt sich bis jetzt nicht mit aller Sicherheit entscheiden.

Die Bildung eines hydrierten Indazols dürfte allerdings deshalb ausgeschlossen sein, weil hydrierte Indazole erfahrungsgemäss ungemein unbeständig sind und unter Wasserstoffabspaltung in einfache Indazole übergehen.

Am meisten berechtigt erscheint mir die Annahme, dass bei der Reduktion des o-Nitrobenzylallylamins überhaupt keine Ringschliessung, sondern lediglich Überführung der Nitrogruppe in die Amidogruppe erfolgte. In vollem Einklange damit steht die Analyse, nach welcher 6,4 % H und 57,05 % C gefunden wurden. Die Amidoverbindung müsste 6,3 % H und 57,1 % C ergeben.

Zum Schlusse erlaube ich mir zu bemerken, dass ich von o-Nitrobenzylchlorid und α-Naphtylamin ausgehend in analoger Weise zu Chinazolin- und Indazolderivaten gelangt bin, dass die betreffenden Körper jedoch erst noch analysiert werden müssen.